

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-102832  
(43)Date of publication of application : 14.06.1984

(51)Int.Cl.

C03C 1/02  
C03C 3/08  
C03C 3/30  
// G02F 1/133  
G09F 9/35

(21)Application number : 57-209540  
(22)Date of filing : 30.11.1982

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP  
(72)Inventor : KANBE SADA0  
TOKI MOTOYUKI  
TAKEUCHI TETSUHIKO  
MIYASHITA SATORU

## (54) PREPARATION OF BOROSILICATE GLASS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prepare heat-resistant borosilicate glass having low alkali content, easily, at a low cost, by adding a boron-containing substance to a mixture of silica sol and fine silica powder, drying the composition and baking the resultant dry gel.

**CONSTITUTION:** An alkyl silicate such as methyl silicate is added to an aqueous solution, and hydrolyzed by stirring and mixing to obtain silica sol. Fine silica powder having diameter of preferably about 50W1,000 $\mu$ m is added to the silica sol under stirring, and thoroughly mixed. The mixture is mixed with a boron compound such as boric acid, boron oxide, trimethoxyboron, etc., and thoroughly mixed. The concentration of boron is selected to give a final product containing about 1W4wt% of boron in terms of boron oxide. The obtained mixture is dried, and the resultant dry gel is baked at a proper rate of temperature increase to obtain a borosilicate glass free from crack and bubble, easily, at a relatively low temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—102832

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 1/02  
3/08  
3/30  
// G 02 F 1/133  
G 09 F 9/35

識別記号

庁内整理番号  
6674—4G  
6674—4G  
6674—4G  
7348—2H  
6615—5C

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ホウケイ酸ガラス製造法

⑮ 特 願 昭57—209540

⑯ 出 願 昭57(1982)11月30日

⑰ 発 明 者 神戸貞男  
諏訪市大和3丁目3番5号株式  
会社諏訪精工舎内

⑱ 発 明 者 土岐元幸  
諏訪市大和3丁目3番5号株式  
会社諏訪精工舎内

⑲ 発 明 者 竹内哲彦  
諏訪市大和3丁目3番5号株式  
会社諏訪精工舎内

⑳ 発 明 者 宮下悟  
諏訪市大和3丁目3番5号株式  
会社諏訪精工舎内

㉑ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎  
東京都中央区銀座4丁目3番4  
号

㉒ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

発明の名称

ホウケイ酸ガラス製造法

特許請求の範囲

アルキルシリケートを加水分解して得られるシリカゾルとケイ酸微粉末を混合後、乾燥して乾燥ゲルとし、該乾燥ゲルを焼成することによりガラス化させるガラスの製造法において、シリカゾルとケイ酸微粉末との混合物に、更にホウ素含有物質を添加し、乾燥させ乾燥ゲルとすることを特徴とするホウケイ酸ガラスの製造法。

発明の詳細な説明

本発明はホウケイ酸ガラスの製造法に係わり、更に詳しくはシリカゾルとケイ酸微粉末とホウ素含有化合物との混合物より乾燥ゲルを作り、この乾燥ゲルを焼成しガラスとするホウケイ酸ガラスの製造法に関する。

昨今の技術進歩により用いられる材料にも非常

にきびしい特性の要求がなされるようになってきた。

例えば、耐高温材料、極低膨張材料などの要求もある。この要求をみたす材料としては石英ガラスが有名である。

しかし、この石英ガラスは天然石英を粉砕、洗浄等の工程をくりかえした後2000℃位の高温で処理するため非常に高価となる欠点がある。

この石英ガラスの代用品として幾分温度特性は劣るものの安いという特徴から、バイコールガラスが使用されている。

このバイコールガラスの製造法は次の通りである。

まず、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の三成分系の低アルカリガラスで成形物を作る。次にこの成形物を600℃に再加熱してケイ酸とホウ酸ソーダとを分離させる。続いて濃塩酸で化学的にホウ酸ソーダを溶質し、ケイ酸の骨格から成る成形物を形をくずさないように加熱して透明ガラス相からなるものとする。

このような幾分複雑な工程を経るため石英ガラスに比べて幾分安価ではあるが、通常の板ガラスとして使用するには高価である。

一方、最近液晶テレビが注目をあびている。

この液晶テレビの表示体はTFT(薄膜トランジスター)よりなるものが多い。

TFTはその使用される半導体材料により、アモルファス(al-Si)形、ポリ(p-Si)形、CdSe形、InSb形、Te形等に区分されるが、これらの中でも、製作工程が難かしいが、キャリア移動度が大きく、周辺回路のオン、オフ化が可能等の利点を有するp-Si形が一番有望である。

しかし、p-Si形TFTはその製作上、基盤として、無アルカリ、高耐熱性のガラスを必要とする。

耐熱ガラスとしては石英ガラスが一番すぐれているが、高価なため、一段ランクを落としたパイロールガラスが検討されている。しかしこのガラス中にはその製造法からもわかるように、必然的にナトリウム分が残り、致命的欠点となっている。

ケイ酸微粉末としては径が $50\text{Å} \sim 1000\text{Å}$ 位の微粉末が適当であるが、この微粉末としてはCab-o-Sil(Cabot社)、Aerosil(Degussa社)、D, C, Silica(Dow-Corning社)等の製品が考えられる。

ホウ素含有物質としてはホウ酸、酸化ホウ素、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリプロポキシボロン等が考えられる。

以上の原料を用いた混合法を以下で述べる。

まず適当なアルキルシリケートを水溶液(アルコールあるいは酸を含んでいてもよく、又はこの両方を含んでもよい)に加え攪拌、混合し加水分解を行なう。

加水分解後、この溶液にケイ酸微粉末を攪拌しながら加え、充分混合する。次にこの混合物に更にホウ酸(又は酸化ホウ素)を加え、充分混合する。トリエトキシボロン等を用いる場合はアルキルシリケートと共に水溶液中に加えて加水分解してもよいし、別に加水分解して、加水分解物をケイ酸微粉末混液に加えてもよい。ホウ素の濃度は

本発明は石英ガラスやパイロールガラスの有す欠点のない、ナトリウム含有量が少なく、安価な耐熱性ガラスの製造法を提供するためになされたものである。

次に本発明の概略を述べる。

本発明は基本的にはアルキルシリケートを加水分解して得たシリカゾルとケイ酸微粉末と酸化ホウ素を原料として作るホウケイ酸ガラスの製造法である。

今までこれらの原料のうち一成分、又は二成分を用いた製造法は色々発表されているが、いずれも大きなかたまりが得られない、あるいは発泡、結晶化等の問題があった。本発明の目的は上記目的の他にこれらの従来法の欠点を改善することにある。

原料のアルキルシリケートとしては任意のアルキル基を有する化合物を用いることができるが原料の調達等からみて、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート等が適当である。

最終製品のガラス中に存在する酸化ホウ素換算量にして1~4重量パーセントが良い。

尚、攪拌混合時、超音波による攪拌を行なえばさらに良い。又、最後に、攪拌後、微細化されないかたまりを除くため、炉過工程をいれてもよい。

このようにして作製したケイ酸微粉末含有混合物をテフロン、プロピレン等の容器にとり、溶媒蒸発量を適当に調整できる穴のあいたふたをし、乾燥器にいれ、乾燥し、乾燥ゲルとする。

次にこの乾燥ゲルを適当な昇温速度で焼成することにより、ホウケイ酸ガラスを得る。

これが本発明のホウケイ酸ガラスの製造法の概略であるが、更に実施例により、本発明の実施の態様を詳しく説明する。

#### 実施例1

エチルシリケート44mℓとエタノール5.4mℓの混合溶液を0.1規定塩酸36mℓに加え30分間攪拌混合した。混合後、この溶液を攪拌しながらCab-o-Sil, 80を徐々に加えた。添加後も更にしばらく攪拌した。攪拌しながら更にホウ

酸0.5gを加え充分混合した。充分混合後、この混合物を直径10cmのテフロンシャーレにとり、溶媒蒸発量が調節できるふたをし、乾燥器にいれ、乾燥した。乾燥条件は室温から60℃まで2日で上げこの温度で1日放置し、更に90℃まで1日で上げ、90℃で2日放置する条件であった。乾燥して出来た乾燥ゲルを昇温速度180℃で1200℃まで焼成、焼結したところ、透明できれいなホウケイ酸ガラスが得られた。出来たガラスは直径4.5cmあり、その特性は従来のバイコールガラスとほとんど同じであった。

#### 実施例2

実施例1と同様にして、ホウ酸の代りに酸化ホウ素を0.56gを使用して行なったところ同様な結果が得られた。

#### 実施例3

エチルシリケート44mℓとエタノール5.4mℓの混合溶液を0.1規定塩酸36mℓに加え30分間攪拌混合した。混合後、更にトリエトキシボロン1.2gを加え攪拌した。しばらく攪拌し均一溶液

になったところでc a b - o - d i l, 8gを加え、更に攪拌した。最後、超音波により1時間、攪拌混合した。

このようにして得た混合液をプロピレン製プラスチック容器に入れ、乾燥器で蒸発量を制御しながら乾燥した。乾燥は、昇温スピード1℃1時間で90℃まで上げ、90℃で2日間保持の条件で行なった。

このようにして得た乾燥ゲルを昇温速度30℃1時間で1200℃まで焼成、焼結することによりホウケイ酸ガラスを得た。

以上実施例において本発明の実施の態様を説明したが、この例において、いずれもシリカゾル、ケイ酸微粉末、ホウ素含有成分を用いている。これらの成分はいずれも重要な役割を担っている。

ケイ酸微粉末は焼成、焼結中、かなりの高温まで空孔を残し、焼成、焼結中の割れや、発泡を防ぐ役割をする。シリカゾルはケイ酸微粉末のつなぎの役をし、乾燥ゲル作製中の割れ防止の役割をする。ホウ素含有成分は、最後酸化ホウ素となり、

これらの成分を含まないガラスは結晶化しやすいことから、結晶化を防ぐ役割を担うと思われる。

以上のことから本発明は上記実施例のみに限定されるものではなく、他のケイ酸微粉末を用いる場合、乾燥ゲルの他の乾燥条件による作り方、他の焼成、焼結のプログラム、他のアルキルシリケートを用いる場合、他のホウ素含有化合物を用いる場合にも適用できるものである。

以上、述べたように本発明は非常に低温で、しかも、簡単に石英ガラス並の特性を有すホウケイ酸ガラスを得る優れた方法である。又、バイコールガラス等の従来のガラスに比べて原理的にアルカリ分をなくすことができる優れた方法である。

このように優れたガラスの製造法はこれから需要が期待される、超耐熱、無アルカリガラスの製造法として、特に今後、発展が期待される液晶テレビ用ディスプレイのTFT基盤ガラスの製造法として偉力を発揮するものである。

以 上